

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07321456 A**(43) Date of publication of application: **08.12.95**

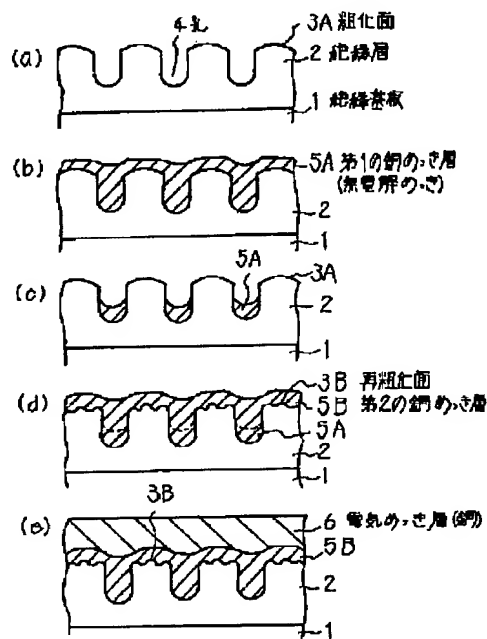
(51) Int. Cl.

**H05K 3/38****H05K 3/18**(21) Application number: **06110653**(71) Applicant: **NEC CORP**(22) Date of filing: **25.05.94**(72) Inventor: **HIROZAWA KOICHI****(54) METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To improve the peeling strength of plating layer provided on an insulation layer consisting of the resin of a printed wiring board.

**CONSTITUTION:** The surface of an insulation layer 2 consisting of resin formed on an insulation substrate 1 is chemically roughened, a fine hole 4 is treated by a catalyst, and further electroless plating is performed to form a first copperplated layer 5A. Then, after heat treatment is performed, the copper-plated layer 5A is eliminated by etching and is left only inside the hole 4. Then, after the exposed insulation layer surface is roughened again, catalyst treatment is made and a second copper-plated layer 5B is formed by electroless plating. Finally, electrical plating is performed, thus forming an electrically plated layer 6.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-321456

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/38	A	7511-4E		
	C	7511-4E		
3/18	A	7511-4E		

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-110653

(22) 出願日 平成6年(1994)5月25日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 廣澤 孝一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

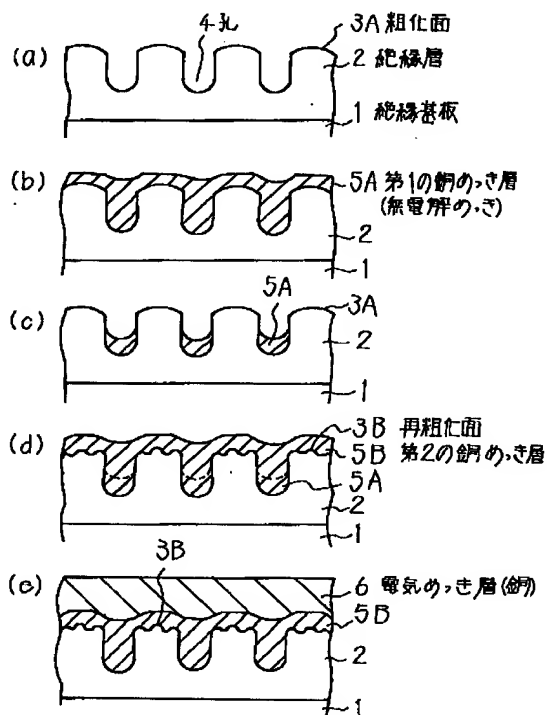
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 プリント配線板の樹脂からなる絶縁層上に施すめっき層の引きはがし強度を向上させる。

【構成】 絶縁基板1上に形成した樹脂からなる絶縁層2の表面を化学的に粗化して、微細な孔4を形成し触媒処理し、さらに無電解めっきを施し第1の銅めっき層5Aを形成する。次で熱処理したのちエッチングにより銅めっき層5Aを除去し孔4の内部にのみ残す。次で露出した絶縁層表面を再度粗化処理したのち触媒処理を施し無電解めっきにより第2の銅めっき層5Bを形成する。最後に電気めっきを行って電気めっき層6を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁基板上に樹脂からなる絶縁層を形成したのちその表面を粗化し微細な孔を形成する工程と、粗化された前記絶縁層の表面に無電解めっき用の触媒を付与したのち第 1 の無電解めっきを施し第 1 のめっき層を形成する工程と、前記基板を熱処理したのち前記第 1 のめっき層をエッチングし前記孔内にのみ前記第 1 のめっき層を残すと共に前記絶縁層の表面を露出する工程と、露出した前記絶縁層の表面を再度粗化し無電解めっき用の触媒を付与したのち第 2 の無電解めっきを施し第 2 のめっき層を形成する工程とを含むことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 2】 同じ金属元素を含む第 1 および第 2 の無電解めっき液により第 1 および第 2 のめっき層を形成する工程を含む請求項 1 記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 3】 第 1 の無電解めっき液に含まれる金属元素とは異なる金属元素を含む第 2 の無電解めっき液により第 2 のめっき層を形成する工程を含む請求項 1 記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 4】 第 1 および第 2 の無電解めっき液に含まれる金属元素は銅である請求項 2 記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 5】 第 1 の無電解めっき液に含まれる金属元素は錫である請求項 3 記載のプリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプリント配線板の製造方法に関し、特に絶縁層上への無電解めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来のプリント配線板の製造工程においては樹脂からなる絶縁層の表面を粗面化したのち、無電解めっきおよび電気めっきが施され導体パターンが形成されていた。以下図面を用いて説明する。

【0003】 まず図 2 (a) に示すように、ガラスエポキシやセラミック等からなる絶縁基板 1 上に耐熱性を有するエポキシ系樹脂やポリイミド系樹脂を塗布し硬化させて絶縁層 2 を形成する。次に絶縁層 2 とこの上に形成するめっき層との接着力を強化する為に、絶縁層 2 の表面を粗化し粗化面 3 を形成する。この粗化により絶縁層 2 の表面は凹凸面となると共に微細な孔 4 が無数形成される。

【0004】 粗化の方法としては、強力な酸化剤、たとえばクロム酸と硫酸の混合水溶液あるいは過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液などを使用した化学的粗化法が一般的である。

【0005】 次いで絶縁層の粗化面 3 に無電解めっきの核となる触媒を付与する。通常はパラジウム (Pd) 等

の貴金属コロイドを付着させることが多いが、銅等の金属コロイドでも良い。

【0006】 次に図 2 (b) に示すように、この触媒を付与した表面に無電解めっきを施して厚さ 0.1~1.0 μm の銅めっき層 5 を形成し、次の工程で電気めっきが行なえる程度の導電性を与える。電気めっきには通常銅めっきが使用されるので無電解めっきとしては、無電解銅めっきが行なわれることが多い。

【0007】 次に図 2 (c) に示すように、電気めっきにより銅めっき層 5 上に電気めっき層 (銅) 6 を施し導体パターンを完成させる。

【0008】 また、導体パターンの形成に無電解めっきのみを用いる (高速厚付けめっき) 方法が、例えば特開平 4-372193 号公報 (以下第 2 の従来例という) 及び特開昭 62-198192 号公報 (以下第 3 の従来例という) に提案されている。

【0009】 第 2 の従来例では、絶縁基板の表面を機械的研磨により粗化面としたのち厚さ 10~100 μm の接着剤層を形成する。接着剤としては酸あるいは酸化剤に可溶な耐熱性樹脂粒子 (フィラー樹脂) と、硬化処理により酸あるいは酸化剤に難溶となる耐熱性樹脂液 (マトリクス樹脂) とを用いる。次にこの接着剤層をクロム酸等により酸化処理を行なって粗化し、その表面に無数の微細孔を形成する。次でこの粗化面にパラジウム-銅コロイド等の触媒核を付与したのち、めっきレジストをマスクとして無電解めっきを行ない、銅等の金属を析出させて導体回路パターンを形成するものである。

【0010】 フルアディティブプロセスを用いる第 3 の従来例は、絶縁基板上にめっき形成用の接着剤層を形成したのちその表面を粗化面とし、次で化学めっき用触媒を付着しめっきレジスト層を形成したのち、有機溶剤とアルカリ性水溶液等で脱脂処理し、次で化学銅めっきを行うものである。フルアディティブプロセスの場合、絶縁基板上にレジスト層を形成することが多いため、このレジスト層の現像時に発生する有機物の残渣を除去しめっき層の接着強度を向上させる為に脱脂処理を行うものである。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した従来のプリント配線板の製造方法のうち、図 2 で説明した無電解めっきと電気めっきを用いる第 1 の従来例では、粗化により形成される微細な凹凸や孔 4 の数が少く、また不均一に形成されるため、めっき層のピール (ひきはがし) 強度は 0.6~0.7 kg/cm と弱く不十分である。

【0012】 また、樹脂からなる接着剤層にフィラー樹脂を入れ無電解めっきのみを用いる第 2 の従来例では、フィラー樹脂により接着剤層表面が凹凸状になるためピール強度は向上する。しかし、接着剤層中に残留したフィラー樹脂が高温中でプリント配線板の絶縁性を低下さ

せる。例えば、 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega$ の絶縁性を有する接着剤層は高温雰囲気中で $10^9 \Omega$ 程度になる場合がある。このためプリント配線板を電源用等に用いることができなくなり用途が限定されるという欠点がある。

【0013】レジストの残渣を除去する第3の従来例においては、有機溶剤や界面活性剤での処理でレジストの残渣の除去は可能であるが、この処理によりエポキシ樹脂等からなる接着剤層の表面は特に粗化されることはない。従って第2の従来例と同様の接着剤層を用いるこの第3の従来例においてもプリント配線板の絶縁性が低下

するため用途が限定される。更に接着剤層の形成やレジスト残渣の除去に多くの工数を必要とし工程が複雑になるという欠点もある。

【0014】本発明の目的は、絶縁基板上に形成した樹脂からなる絶縁層表面の粗化による微細な凹凸や孔を均一かつ緻密なものとし、この上に形成するめっき層のピール強度を向上させたプリント配線板の製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のプリント配線板の製造方法は、絶縁基板上に樹脂からなる絶縁層を形成したのちその表面を粗化し微細な孔を形成する工程と、粗化された前記絶縁層の表面に無電解めっき用の触媒を付与したのち第1の無電解めっきを施し第1のめっき層を形成する工程と、前記基板を熱処理したのち前記第1のめっき層をエッチングし前記孔内にのみ前記第1のめっき層を残すと共に前記絶縁層の表面を露出する工程と、露出した前記絶縁層の表面を再度粗化し無電解めっき用の触媒を付与したのち第2の無電解めっきを施し第2のめっき層を形成する工程とを含むことを特徴とするものであり、特に第1の無電解めっき層を銅または

\* 錫、そして第2の無電解めっき層を銅とするものである。

【0016】

【実施例】次に、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1(a)～(e)は本発明の第1の実施例を説明するための工程順に示した基板の断面図である。

【0017】まず図1(a)に示すように、ガラスエポキシやセラミック等からなる絶縁基板1上にビスフェノール系エポキシ樹脂（例えば油化シエル社製エポコート815）をスクリーン印刷により塗布し、30分間乾燥したのち $130^\circ\text{C}$ で1時間熱処理して硬化させ絶縁層2を形成する。厚さ $50 \mu\text{m}$ の絶縁層2を形成する為には上記塗布から硬化までの工程を3回繰り返した。尚、樹脂としてはノボラック系エポキシ樹脂やポリイミド系樹脂を用いることができる。

【0018】次に表1に示した粗化溶液を用いて絶縁層2の表面を粗化する。本実施例では、特にシブレイ社のサーキューボジットシステムを用いた。まず表1に示した $80^\circ\text{C}$ の膨じゅん液に絶縁基板1を10分間、次で $75^\circ\text{C}$ の粗化液に1分間、次で $45^\circ\text{C}$ の中和・還元液に10分間それぞれ入れて処理し、絶縁層2の表面を粗化面3Aとする。この時粗化面3Aには多くの微細な孔4が形成されるが、この孔の分布は不均一である。粗化時間を長くしても孔は均一に形成されず、かえって孔4の数が減少する。

【0019】次にこの粗化面3AにPd-Snのコロイド系触媒によりPdを付与する。Pd-Snのコロイド系触媒の代わり銅触媒を用いることもできる。

【0020】

【表1】

粗化溶液

浴名	主成分	濃度
膨じゅん液	エチレングリコールモノブチルエーテル	0.8%(重量)
	NaOH	アルカリ規定度: 0.8
粗化液	KMnO <sub>4</sub>	40g/l
	NaOH	アルカリ規定度: 1.0
中和・還元液	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6%(重量)
	硫酸ヒドロキシルアミン	2%(重量)

【0021】次に図1(b)に示すように、絶縁層2の表面に無電解銅めっきを施し厚さ $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の第1の銅めっき層5Aを形成する。めっき液としては表2に示したホルマリンを還元剤としたものを用いた。

【0022】

【表2】

## 無電解銅めっき液

主成分	濃度(mol/l)
硫酸銅	0.04
ホルマリン(37%)	0.30
EDTA・4Na	0.10
NaOH	(PH=12.2に調整)

【0023】次にこの絶縁基板1を135℃で1時間熱処理する。熱処理温度は絶縁層(樹脂)2のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以上がよく、130～150℃が好ましい範囲である。また熱処理時間は基板上の水分や残留している溶剤を十分除去するために1～3時間が適当である。この熱処理により触媒のPdとめっき層の銅の一部が絶縁層内に取り込まれると共に、微細な孔4の形の変化により孔4中の第1の銅めっき層5Aはトラップされその密着性は向上したものとなる。

【0024】次に図1(c)に示すように、第1の銅めっき層5Aを塩化第2銅水溶液でエッチングする。このエッチングにより表面の第1の銅めっき層5Aは除去され絶縁層2の表面は露出するが、孔4内のPdや銅めっき層5Aは除去されずに残る。残された銅めっき層5Aの厚さは0.1μm以下である。

\*

## ピール強度

試料	ピール強度(kg/cm)	
	(加湿なし)	(加湿あり)
第1の実施例	1.2	1.0
第2の実施例	1.2	1.1
第1の従来例	0.7	0.5

加湿:MIL-STD-202による

【0029】次に第2の実施例として第1の無電解めっきに表4に示す無電解銅めっき液を用い銅めっき層を形成する場合について説明する。

【0030】この第2の実施例も図1(a)～(e)に示した第1の実施例とほぼ同じ操作を行うが、図1

(b)に示した粗化面3Aに無電解銅めっきを施し、銅めっき層を10%の塩酸水溶液でエッチングし絶縁層2の表面を露出する工程のみが異なっている。以下再粗化面3Bを形成したのち無電解銅めっき層を形成し電気めっき層(銅)6を15μmの厚さに形成する。

【0031】このようにして形成した第2の実施例におけるめっき層のピール強度を測定した結果を表3に示す。この第2の実施例も加湿の有無にかかわらず第1の従来例よりもピール強度は大幅に向上する。更に本第2

\*【0025】次に図1(d)に示すように、露出した絶縁層2の表面を表1に示した粗化液により粗化し再粗化面3Bを形成する。孔4内に残留している銅めっき層5Aはこの粗化処理によっても脱落することはなく、露出した絶縁層2の表面のみが再粗化され新しい微細な凹凸や孔が形成される。この再粗化により絶縁層2表面の微細な凹凸や孔は均一にかつ緻密なものとなる。次に、再びこの再粗化面3BにPd-Snコロイド系の触媒を施したのち表2に示した銅めっき液を用いて無電解めっきを施し、厚さ0.5～1.0μmの第2の銅めっき層5Bを形成する。この時銅めっきは、再粗化面の触媒と孔4内の第1の銅めっき層5Aとを核として成長する。

【0026】以下図1(e)に示すように、硫酸銅を主成分とする一般のめっき浴を用いて電気めっきを行ない電気めっき層6を形成する。尚、めっき層のピール強度を測定するために、電気めっき層(銅)6の厚さは他の例と同じ15μmとした。

【0027】このようにして形成した第1の実施例におけるめっき層のピール強度を測定した結果を第1の従来例のものと共に表3に示す。表3より本実施例によるめっき層のピール強度は、基板を加湿した場合でも、加湿しない場合でも第1の従来例に比べ大幅に向上していることが分る。

【0028】

【表3】

※の実施例では、粗化面の孔4内に銅めっき層を残しているため、この銅が銅のイオン化を防止する。絶縁(樹脂)層中の水分により銅がイオン化すると、この銅イオンにより樹脂が分解するためめっき層のピール強度は低下する。この傾向は高温、加湿の条件下で促進される。従って孔内に銅を存在させることにより銅のイオン化が抑制されるため、加湿下においてもピール強度の低下は第1の実施例より少くなる。

【0032】

【表4】

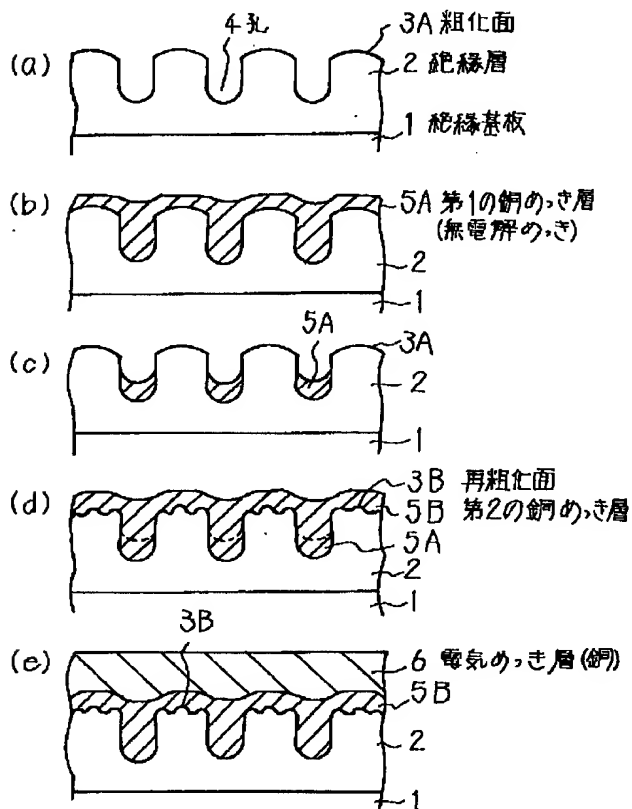
## 無電解錫めっき液

主成分	濃度(mol/l)
$\text{SnCl}_2$	0.3
クエン酸ナトリウム	0.6
$\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.9
$\text{NaOH}$	3.85

## 【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、基板上の樹脂からなる絶縁層の表面を粗化して微細な孔を形成し、次で第1の無電解めっきにより第1のめっき層を形成し熱処理したのち第1のめっき層をエッチングして孔内にのみ残し、次で露出した絶縁層の表面を再粗化することにより、粗化面に微細な凹凸や孔を均一かつ緻密に \*

【図1】



\* 形成できるため、この粗化面上に形成するめっき層のピール強度を向上させたプリント配線板の製造方法が得られるという効果がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を説明するための絶縁基板の断面図。

【図2】従来のプリント配線板の製造方法を説明するための絶縁基板の断面図。

## 【符号の説明】

- 10 1 絶縁基板  
2 絶縁層  
3, 3A 粗化面  
3B 再粗化面  
4 孔  
5, 5A, 5B 銅めっき層  
6 電気めっき層

【図2】

